(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 947 557 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int. Cl.[6]: C08L 31/02

(21) Anmeldenummer: 99105420.6

(22) Anmeldetag: 17.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.03.1998 DE 19814061

(71) Anmelder:
Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- Blum, Harald Dr.
 51375 Leverkusen (DE)
- Hovestadt, Wieland Dr.
 50374 Erftstadt (DE)
- Noble, Karl Ludwig Dr.
 51467 Bergisch Gladbach (DE)

(54) Copolymerisatdispersionen, Bindemittelcombinationen auf Basis der Copolymerisatdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft wäßrige, durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare Copolymerisatdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

EP 0 947 557 A2

Printed by Xerox (UK) Business Services
2.15.7/3.6

EPNSDOCID: <EP__0947557A2_I_>

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige, durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare Copolymerisatdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten ist bekannt, Dispersionen auf Basis von Copolymerisaten in wasserverdünnbaren Lacken und Beschichtungssystemen einzusetzen.

[0003] In den EP-A-225 612 und DE-A-3 543 361 werden beispielsweise physikalisch trocknende Polymerisatdispersionen beschrieben, die nach einem zweistufigen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei nur in einer der beiden Polymerisationsstufen Carboxylgruppen aufweisende Monomere eingesetzt werden.

[0004] Damit aus diesen Dispersionen hergestellte Beschichtungen einen gute Wasserfestigkeit aufweisen, wird Ammoniak als Neutralisationsmittel bei deren Herstellung eingesetzt. Zusätze anderer Neutralisationsmittel verschlechtern die Wasserfestigkeit der aus ihnen herstellbaren Überzüge und Filme. Hydroxylgruppen aufweisende Monomere werden nicht eingesetzt, da diese die Wasserfestigkeit ungünstig beeinflussen können.

[0005] In den EP-A-363 723, DE-A-4 009 858, DE-A-4 009 931, EP-A- 521 919, DE-A-4 009 932, EP-A- 365 775 werden z.B. Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge beschrieben, bei denen zunächst eine Basisschicht aufgebracht wird, aus welcher sich ein Polymerfilm bildet; dann wird eine Deckschicht aufgebracht und anschließend Basisschicht und Deckschicht gemeinsam eingebrannt. Für Basis- bzw. Deckschicht werden dabei nach einem zweistufigen Herstellverfahren erhaltene Copolymerisatdispersionen, gegebenenfalls in Kombination mit Aminoplastharzen eingesetzt. Durch die Verwendung dieser speziellen Copolymerisatdispersionen sind höhere Schichtstärken und gute filmoptische Eigenschaften möglich. Nachteilig bei all diesen Dispersionen ist jedoch der hohe Anteil an carboxylfunktionellen Monomeren im hydrophilen Copolymerisatteil.

[0006] In der JP-A-80/82 166 werden zweistufig hergestellte Polyacrylatdispersionen beschrieben. Bei deren Herstellung werden in beiden Stufen Carboxylgruppen enthaltende Ausgangsstoffe eingesetzt. Dies führt zu Dispersionen mit relativ niedrigen Festkörpergehalten. Daraus hergestellte Beschichtungen zeigen verminderte Wasserfestigkeit.

[0007] In der US-A-4 151 143 werden zweistufig hergestellte Polyacrylatdispersionen beschrieben, wobei die 1. Stufe in organischer Lösung hergestellt, anschließend dispergiert und in Gegenwart der 1. Stufe eine Emulsionspolymerisation als 2. Stufe durchgeführt wird. Die so hergestellten Produkte haben hohe Molekulargewichte, zeigen bei der Anwendung als Beschichtungsmittel ungünstige Verfilmung und haben insgesamt andere Eigenschaften als übliche Sekundärdispersionen.

[0008] In der EP-A-557 844 werden wäßrige 2-Komponenten-Polyurethan-Beschichtungen beschrieben auf Basis von praktisch carboxylatgruppenfreien Emulsionscopolymerisaten, die durch Zusatz von externen Emulgatoren stabilisiert sind, und hydrophilen Polyisocyanaten. Aufgrund der hohen Molgewichte der Polymeren und der bleibenden Hydrophilie der zugesetzten Emulgatoren weisen solche Beschichtungssysteme für einige Anwendungen noch Defizite in Wasserfestigkeit, Pigmentbenetzung und Filmoptik auf.

[0009] In der EP-A-358 975 werden wäßrige 2-Komponenten-Polyurethan-Reaktivsysteme beschrieben, die bereits ein gutes Eigenschaftsniveau aufweisen. Für manche Anwendungen sind jedoch Verbesserungen im Festkörpergehalt, in der Wasserfestigkeit und der Verarbeitungszeit bzw. Applikationssicherheit wünschenswert.

[0010] In der DE-A 4 439 669, DE-A 4 322 242 und JP-A 41 245 werden wäßrige 2-Komponenten-Polyurethan-Reaktivsysteme auf Basis zweistufig herstellbarer, spezielle Monomere enthaltender Copolymerisate beschrieben. Die speziellen Monomeren sollen zwar verbesserte Eigenschaften in daraus hergestellten Beschichtungen ergeben, führen aber dazu, daß die Produkte erheblich teurer werden, so daß die wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten eingeschränkt sind.

[0011] Aus der Vielzahl der Patentanmeldungen auf dem Gebiet der Polymerisatdispersionen läßt sich erkennen, daß weiterer Bedarf nach verbesserten Produkten besteht, um den steigenden Anforderungen an Lacke bzw. Beschichtungen gerecht zu werden. Insbesondere gefordert werden Dispersionen, die aufgrund reaktiver Gruppen in der Lage sind, bereits bei niedrigen Temperaturen - möglichst bei Raumtemperatur - mit geeigneten Vernetzern zu hochwertigen Beschichtungen auszuhärten.

[0012] Aus ökonomischer und anwendungstechnischer Sicht vorteilhaft sind Dispersionen mit hohem Festkörpergehalt, ausgezeichneter Lagerstabilität, und zwar sowohl als Dispersion als auch im Lack. Dafür ist z. B. eine sehr gute Pigmentierbarkeit notwendig, die auch für die geforderte ausgezeichnete Filmoptik von erheblichem Einfluß ist. Die Lackfilme müssen sehr gute Beständigkeitseigenschaften gegen Lösemittel, Wasser und Umwelteinflüsse aufweisen.

[0013] Um in möglichst vielen Anwendungsbereichen einsetzbar zu sein, ist eine gute Verträglichkeit der Dispersionen mit möglichst vielen handelsüblichen Vernetzern notwendig. Wesentlich ist auch ein einfaches (und damit wirtschaftliches) Herstellverfahren für die Dispersionen, ohne z.B. einen aufwendigen und zeitintensiven Destillationsschritt, ohne Verwendung weiterer, getrennt herzustellender Komponenten. Die Dispersion sollen Lösemittelgehalte <12 % aufweisen und auf Basis möglichst preisgünstiger, gut verfügbarer Rohstoffe die geforderten Eigenschaften ergeben.

[0014] Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß spezielle, ausgewählte Copolymerisate in der Lage sind, die

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

gestellten Anforderungen zu erfüllen.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) bestehend aus

I) einem hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisat I), enthaltend

Ia) 30 bis 95 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten und/oder Vinylester,

Ib) 5 bis 45 Gew.-% hydroxyfunktionelle Monomere,

II) einem hydroxyfunktionellen, hydrophil-hydrophoben Copolymerisat II), enthaltend

IIa) 4 bis 20 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 - C_{18} Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten und/oder Vinylester,

IIb) 4 bis 15 Gew.-% hydroxyfunktionelle Monomere,

IIc) 0,8 bis 3,0 Gew.-% säurefunktionelle Monomere,

und gegebenenfalls

III) einem hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisat III), enthaltend

IIIa) 0 bis 16 Gew.-% hydroxy- und/oder nichtfunktionelle (Meth)-acrylsäureester bzw. Vinylaromaten,

wobei die Summe aus I) und II) und gegebenenfalls III), bzw. die Summe aus Ia), Ib), IIa), IIb), IIc) und gegebenenfalls IIIa) jeweils 100 % betragt, wobei die Säurezahl 10 bis 28 mg KOH/g Substanz, der Anteil der Monomeren IIc) an der im Copolymerisat A) enthaltenen Menge II) <25 Gew.-% und der Anteil an hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) in II) höher ist, als der Anteil an hydroxyfunktionellen Monomeren Ib) in I).

[0016] Bevorzugt sind durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A), dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Monomeren IIa) an dem in A) enthaltenen Copolymerisat II) 25 bis 65 Gew.-%, der Anteil des Copolymerisats I) 60 bis 90 Gew.-%, der Anteil der Monomeren IIb) an dem in A) enthaltenen Copolymerisat II) 25 bis 65 Gew.-%, der Anteil des Copolymerisats II) 10 bis 40 Gew.-% und der Anteil des Copolymerisats III) 0 bis 16 Gew.-% an A) beträgt und wobei mindestens 70 % der Carboxylgruppen in Salzform vorliegen.

[0017] Besonders bevorzugt sind durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A), dadurch gekennzeichnet, daß im Copolymerisat I) enthalten sind

Ia) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} aliphatischen Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten,

Ib) 7,5 bis 35 Gew.-% hydroxyfunktionelle (Meth)-acrylsäureester,

in Copolymerisat II) enthalten sind

IIa) 4 bis 10 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} aliphatischen Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten,

IIb) 6 bis 12 Gew.-% hydroxyfunktionelle (Meth)-acrylsäureester,

IIc) 1,5 bis <2,5 Gew.-% säurefunktionelle Monomere,

und im Copolymerisat III) enthalten sind

IIIa) 0 bis 16 Gew.-% hydroxy- und nichtfunktionelle (Meth)-acrylsäureester bzw. Vinylaromaten,

wobei die carboxylfunktionellen Monomere in solchen Mengen eingesetzt werden, daß eine Säurezahl von >12 bis <25

EPODOC: <EP___0947557A2_I_>

mg-KOH/g Substanz resultiert und wobei >90 % der Carboxylgruppen in Salzform vorliegen.

[0018] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind die durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbaren, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A), dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil Copolymerisat I) >80 bis 90 Gew.-%, der Anteil Copolymerisat II) 10 bis <20 Gew.-% an A), sowie der Anteil carboxylfunktioneller Monomere IIc) an dem Copolymerisat II) 6 bis 18 Gew.-% beträgt und eine Säurezahl von 15 bis 20 mg KOH/g Substanz ergibt, wobei Neutralisationsmittel in solchen Mengen zugesetzt wird, daß nach Überführung aller Carboxylgruppen in die Salzform ein pH-Wert von 7,9 bis 10,0 resultiert und noch freies Neutralisationsmittel enthalten ist.

[0019] Eine weitere, ebenfalls bevorzugte Ausführungsform sind die durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbaren, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A), dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösemittelgemisch aus 30 bis 95 Gew.-% eines hydrophoben, nicht wassermischbaren, unverseifbaren Lösemittels i) und 5 bis 70 Gew.-% eines wassermischbaren bzw. wasserlöslichen, unverseifbaren Lösemittels ii) in der Dispersion in einer Menge von <12 Gew.-% enthalten ist.

[0020] Gegenstand der Erfindung sind auch Bindemittelkombinationen bestehend aus 50 bis 95 Gew.-% A) und 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Vernetzerharzes aus der Gruppe der Aminoplastharze und/oder der blockierten Polyisocyanate und/oder der Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen.

[0021] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A), dadurch gekennzeichnet, daß in 70 bis 95 %iger organischer Lösung eine radikalisch initiierte Copolymerisation von

30 bis 95 Gew.-% Monomeren Ia) und
5 bis 45 Gew.-% Monomeren Ib),

in einer Menge von 60 bis 90 Gew.-% zu einem hydrophoben, hydroxyfunktionellen, praktisch carboxylgruppenfreien Copolymerisat I) und im Anschluß daran eine weitere radikalisch initiierte Copolymerisation von

4 bis 20 Gew.-% Monomeren IIa),
4 bis 15 Gew.-% Monomeren IIb) und
0,8 bis 3 Gew.-% Monomeren IIc),

in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% zu einem hydrophil-hydrophoben, hydroxy- und carboxyfunktionellen Copolymerisat II) und gegebenenfalls im Anschluß daran eine weitere radikalisch initiierte Copolymerisation von

0 bis 16 Gew.-% Monomeren IIIa),

in einer Menge von <16 Gew.-% zu einem hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisat III) durchgeführt wird, in Anschluß daran für 70 bis 130 % der Carboxylgruppen ein Neutralisationsmittel zugesetzt und das so erhaltene Bindemittel in Wasser dispergiert wird.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Bindemittel in Kombination mit Vernetzerharzen für chemisch vernetzbare Lacke und Beschichtungen.

[0023] Überraschend war, daß auch ohne die in der EP-A-758 007 beschriebenen und eingesetzten hydroxyfunktionellen Polyether die gestellten Anforderungen erfüllt werden können. Der Entfall dieser Polyether vereinfacht die Fertigung der erfindungsgemäßen Dispersion erheblich. Dies ist umso überraschender, da die Copolymerisate A) vorzugsweise in einer speziellen Lösemittelmischung aus 30 bis 95, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% eines hydrophoben, nicht wassermischbaren, unverseifbaren Lösemittels i), wie z.B. Xylol, Toluol, Solvent Naphta, technische Kohlenwasserstoffgemische wie z.B. ®Isopar, ®Terapin, Kristallöl, Testbenzin, bzw. Mischungen dieser und anderer hydrophober Lösemittel sowie ii) 5 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% wassermischbarer bzw. wasserlöslicher, unverseifbarer Lösemittel wie z.B. Butylglykol, Methoxypropanol Butyldiglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylglykol, Propylglykol, Methyldiglykol bzw. Mischungen dieser und anderer wassermischbarer bzw. wasserlöslicher unverseifbarer Lösemittel hergestellt werden. Die Herstellung erfolgt dabei vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser, nur in organischen Lösemitteln.

[0024] Dies war nicht zu erwarten, da z.B. in der DE-A-3 022 824, in der wasserverdünnbare Copolymerisate beschrieben werden, festgestellt wird, daß nicht wassermischbare Lösemittel die Wasserverdünnbarkeit der Bindemittel beeinträchtigen, so daß ein Zusatz solcher Lösemittel wenig empfehlenswert sei. Dieses Vorurteil wird auch dadurch untermauert, daß im oben zitierten Stand der Technik die beschriebenen Lösemittel i) in keinem Ausführungsbeispiel eingesetzt werden.

[0025] Die in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) werden durch Copolymerisation zunächst der Monomere Ia) und Ib) zu einem Copolymerisat I) hergestellt, wobei der Anteil des Copolymerisats I) an der Copolymerisatdispersion A) 60 bis 90, vorzugsweise >80 bis 90 Gew.-%, der Anteil des Copolymerisats II) an der

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

Copolymerisatdispersion A) 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis <20 Gew.-%, beträgt.

[0026] Carboxylfunktionelle Monomere werden bei der Herstellung des Copolymerisats I) nicht eingesetzt. Erfindungswesentlich für das Erreichen der gestellten Anforderung ist, daß zunächst ein hydrophobes Copolymerisat I), anschließend in situ ein hydrophil-hydrophobes Copolymerisat II) und gegebenenfalls anschließend in situ ein hydrophobes Copolymerisat III) hergestellt wird.

[0027] Andere Vorgehensweisen, wie z.B. zuerst ein hydrophiles, dann ein hydrophobes Copolymerisat herzustellen, bzw. ein Verfahren, bei dem alternierend Teilmengen von I) und II) polymerisiert, oder ein Verfahren bei dem die Mengen I) und II) gleichzeitig zugegeben werden, führt zu qualitativ schlechteren Dispersionen.

[0028] Geeignete Monomere Ia) sind z.B. Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Styrol, Vinyltoluol, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexyl-methacrylat, α-Methylstyrol bzw. Mischungen dieser und anderer Monomere. Bevorzugte (Meth)-acrylsäureester Ia) sind solche mit linear- oder verzweigt-aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 8 C-Atomen. Gegebenenfalls können Vinylester mitverwendet werden. Der Anteil der Monomeren Ia) am in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 30 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugte Monomere Ia) sind Styrol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat bzw. Mischungen dieser Monomeren.

[0029] Geeignete hydroxyfunktionelle Monomere Ib) sind z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat. Der Anteil der Monomere Ib) am in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 5 bis 45, vorzugsweise 7,5 bis 35 Gew.-%, bevorzugte Monomere Ib) sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat.

[0030] Die Herstellung des Copolymerisats I) erfolgt durch eine radikalisch initiierte Copolymerisation der Monomermischung Ia) und Ib) in organischer Lösung, vorzugsweise in einer Lösemittelmischung aus 30 bis 95, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% eines hydrophoben, nicht wassermischbaren, unverseilbaren Lösemittels i) und 5 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% eines wassermischbaren bzw. wasserlöslichen, unverseifbaren Lösemittel ii) der oben beispielhaft beschriebenen Art.

[0031] Als Initiatoren geeignet sind organische Peroxide wie z.B. Di-tert. Butylperoxid oder tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Azoverbindungen in Mengen von 0,5 bis 6,5, vorzugsweise 2,0 bis 4,5 Gew.-%. Die Copolymerisation wird im allgemeinen bei 90 bis 180°C nach einem Monomerzudosierverfahren durchgeführt.

[0032] Im Anschluß an die Copolymerisation der Monomeren Ia) und Ib) zum Copolymerisat I) wird die Copolymerisation der Monomeren IIa), IIb) und IIc) zum Copolymerisat II) in Gegenwart des Copolymerisats I) durchgeführt.

[0033] Der Anteil des Copolymerisats II) am in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis <20 Gew.-%.

[0034] Geeignete hydrophobe Monomere IIa) sind die unter Ia) beschriebenen Monomeren, bevorzugte Monomere IIa) sind Methylmethacrylat, Butylacrylat, Styrol, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Mischungen dieser Monomeren.

[0035] Der Anteil der Monomeren IIa) am in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 4 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%. Der Anteil der hydrophoben Monomere IIa) an der in der Copolymerisatdispersion A) enthaltenen Menge des Copolymerisats II) beträgt 25 bis 65, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%.

[0036] Geeignete Monomere IIb) sind die bereits unter Ib) beschriebenen, bzw. bevorzugt genannten hydroxyfunktionellen Monomeren.

[0037] Der Anteil der Monomeren IIb) am in Wasser dispergiert und oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 4 bis 15, vorzugsweise 6 bis 12 Gew.-%, wobei der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) am Copolymerisat II) höher sein muß, als der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren Ib) am Copolymerisat I) und wobei der Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) an der in der Copolymerisatdispersion A) enthaltenen Menge des Copolymerisats II) 25 bis 65, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise ist der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) am Copolymerisat II) um mindestens 25 %, ganz besonders bevorzugt um mindestens 50 % höher, als der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren Ib) am Copolymerisat I).

[0038] Überraschenderweise wurde gefunden, daß dieser erhöhte Anteil an Vernetzungsstellen im Copolymerisatteil II) auch bei insgesamt niedrigem Gehalt an Hydroxylgruppen zu besonders vorteilhaften Eigenschaften der Beschichtungen z.B. im Bezug auf Lösemittel- und Wasserfestigkeit führt, was die Wirtschaftlichkeit günstig beeinflußt.

[0039] Geeignete Monomere IIc) sind z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure(anhydrid) und andere carboxylfunktionelle copolymerisierbare Monomere. Bevorzugt sind dabei Acrylsäure oder Methacrylsäure. Der Anteil der Monomere IIc) am in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) beträgt 0,8 bis 3,0, vorzugsweise 1,5 bis <2,5 Gew.-%. Der Anteil der Monomeren IIc) an der in dem in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisat A) enthaltenen Menge des Copolymerisats II) beträgt <25, vorzugsweise 6 bis 18 Gew.-%, so daß Copolymerisat II) einen ausgewogenen hydrophil-hydrophoben Charakter aufweist.

[0040] Diese ausgewählte Mischung aus hydrophoben, aus hydroxyfunktionellen und aus hydrophilen, carboxyfunk-

EPODOC: <EP___0947557A2_I_>

tionellen Monomere im Copolymerisat II) führt unter Verwendung eines Lösemittelgemisches aus mindestens einem hydrophilen, verseifungsstabilen Lösemittels und mindestens einem hydrophoben, nicht wassermischbaren, verseifungsstabilen Lösemittels und unter Verwendung eines Neutralisationsgrades von mindestens 70, vorzugsweise >90 % zu einem ausgezeichneten Eigenschaftsniveau der Beschichtungen.

[0041] Die hydroxylfunktionellen Monomere werden in solchen Mengen eingesetzt, daß eine theoretisch über die unten aufgeführte Gleichung berechenbare Hydroxylzahl (OHZ) des 100 %igen Copolymerisats A) von >25 bis <250, vorzugsweise >50 bis <175 mg KOH/g Substanz resultiert:

$$OHZ = \frac{\text{Menge Hydroxylmonomer in 1000 g A)} \cdot 56,1}{\text{Molgewicht Hydroxylmonomer}}$$

[0042] Die carboxylfunktionellen Monomere werden in solchen Mengen eingesetzt, daß eine theoretisch über die unten aufgeführte Gleichung berechenbare Säurezahl (SZ) des 100 %igen Copolymerisat A) von >8 bis <33, vorzugsweise >12 bis <25, besonders bevorzugt von >15 bis <20 mg KOH/g Substanz resultiert:

$$SZ = \frac{\text{Menge Carboxylmonomer in 1000 g A)} \cdot 56,1}{\text{Molgewicht Carboxylmonomer}}$$

[0043] Gegebenenfalls wird im Anschluß an die Herstellung des Copolymerisats II) in situ die Copolymerisation von Monomeren IIIa) zum Copolymerisat III) in Gegenwart der Copolymerisate II) und I) durchgeführt.

[0044] Der Anteil des Copolymerisats III) an dem in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegendem Copolymerisat A) beträgt <16 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 13 Gew.-%.

[0045] Geeignete hydrophobe Monomere IIIa) sind die unter Ia) und Ib) beschriebenen Monomeren, wobei vorzugsweise eine Mischung aus nichtfunktionellen und hydroxyfunktionellen Monomeren eingesetzt wird.

[0046] Zur Neutralisation der im Copolymerisat II) einpolymerisierten Carboxylgruppen können organische Amine oder wasserlöslich, anorganische Basen eingesetzt werden Bevorzugt sind N-Methylmorpholin, Triethylamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Methyldiethanolamin. Ebenfalls geeignet sind Diethylethanolamin, Butanolamin, Morpholin, 2-Aminomethyl-2-methyl-propanol, Isophorondiamin. Weniger gut geeignet, jedoch mitverwendbar ist Ammoniak.

[0047] Das Neutralisationsmittel wird in solchen Mengen zugesetzt, daß 70 bis 130 %, vorzugsweise mehr als 90 % der Carboxylgruppen in Salzform vorliegen, wobei ganz besonders bevorzugt eine solche Menge Neutralisationsmittel zugesetzt wird, daß nach Überführung aller Carboxylgruppen in die Salzform noch freies Neutralisationsmittel vorhanden ist. Dies entspricht einem Neutralisationsgrad von >100 %. Es wurde gefunden, daß dadurch Dispersionsstabilität, Lackstabilität, Pigmentbenetzung und die filmoptischen Eigenschaften deutlich verbessert werden können.

[0048] Der pH-Wert der wäßrigen Dispersion beträgt 6,0 bis 11,0, vorzugsweise 7,9 bis 10,0, der Festkörpergehalt beträgt >35, vorzugsweise ≥40%.

[0049] Organische Lösemittel werden in solchen Mengen eingesetzt, das ihr Gehalt in der fertigen Dispersion <12, vorzugsweise <9% beträgt. Falls erforderlich können die eingesetzten Lösemittel auch durch eine Destillation wieder teilweise entfernt werden, wenn besonders niedrige Gehalte an organischen Lösemitteln gefordert werden.

[0050] Die erfindungsgemäßen, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) werden gegebenenfalls zusammen mit anderen Bindemitteln oder Dispersionen, z.B. auf Basis von Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Polyepoxiden oder Polyacrylaten in Kombination mit Vernetzerharzen und gegebenenfalls Pigmenten und sonstigen in der Lackindustrie bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen in oder als Lack bzw. Beschichtungsmittel eingesetzt.

[0051] 50 bis 95, vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-% Copolymerisate A), gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Bindemitteln oder Dispersionen werden dabei mit 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% Vernetzerharz bzw. Mischungen verschiedener Vernetzerharze kombiniert.

[0052] Als Vernetzerharze eignen sich beispielsweise Amid- und Amin-Formaldehydharze, Phenolharze, Aldehyd- und Ketonharze, wie z. B. Phenol-Formaldehydharze, Resole, Furanharze, Harnstoffharze, Carbamidsäureesterharze, Triazinharze, Melaminharze, Benzoguanaminharze, Cyanamidharze, Anilinharze, wie sie in "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx Carl Hanser Verlag München, 1971, beschrieben sind.

[0053] Gut geeignet als Vernetzerharze sind auch blockierte Polyisocyanate, beispielsweise auf Basis von Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexan)-methan oder 1,3-Diisocyanatobenzol oder auf Basis von Lackpolyisocyanaten wie Biuret- oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von 1,6-Diisocyanatohexan, Isophorondiisocyanat oder Bis-(4-isocyanatocyclohexan)-methan, oder Urethangruppen aufweisenden Lackpolyisocyanaten auf Basis von 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol oder Isophorondiisocyanat einerseits und niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen wie Trimethylolpropan, den isomeren Pro-

EPODOC: <EP___0947557A2_I_>

pandiolen oder Butandiolen oder beliebigen Gemischen derartigen Polyhydroxylverbindungen andererseits.

[0054] Geeignete Blockierungsmittel für diese Polyisocyanate sind beispielsweise einwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Oxime wie Acetoxim, Methylethylketoxim, Lactame wie ε-Caprolactam, Phenole, Amine wie Diisopropylamin oder Dimethylpyrazol.

[0055] Die hydrophile Modifizierung der Copolymerisatkomponente A) reicht im allgemeinen aus, um auch die Dispergierbarkeit der Vernetzerharze, soweit es sich nicht ohnehin um wasserlösliche oder -dispergierbare Substanzen handelt, zu gewährleisten.

[0056] Wasserlösliche bzw. dispergierbare, blockierte Polyisocyanate sind z.B. durch Modifikation mit Carboxylat- und/oder Polyethylenoxidgruppen erhältlich.

[0057] Ebenfalls geeignete Vernetzerharze sind niedrigviskose, hydrophobe oder hydrophile Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Isocyanate. Diese Polyisocyanate weisen bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 10 bis 3500 mPas auf. Falls erforderlich, können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösemitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb des genannten Bereiches abzusenken.

[0058] Eine Hydrophilierung der Polyisocyanate ist z.B. durch Umsetzung mit unterschüssigen Mengen an einwertigen, hydrophilen Polyetheralkoholen möglich. Die Herstellung derartiger hydrophilierter Polyisocyanate ist beispielsweise in der EP-A-540 985 beschrieben. Ebenso möglich ist die Hydrophilierung durch Zusatz handelsüblicher Emulgatoren.

[0059] Es können auch Mischungen verschiedener Vernetzerharze eingesetzt werden.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen eines hydrophilen und eines niedrigviskosen hydrophoben Polyisocyanats in Kombination mit den erfindungsgemäßen Dispersionen in wäßrigen 2-Komponenten-Systemen, welche bei Raumtemperatur reaktiv sind, eingesetzt. Bevorzugte Mischungen sind dabei Mischungen aus 30 bis 90 Gew.-% eines hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis Hexamethylendiisocyanat und 70 bis 10 Gew.-% eines nicht hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat und/oder Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, sowie Mischungen aus 10 bis 65 Gew.-% eines niedrigviskosen, nicht hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat- und/oder Uretdionstruktureinheiten und 90 bis 35 Gew.-% eines hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis Isophorondiisocyanat.

[0061] Unter niedrigviskos sind dabei vorzugsweise Viskositäten von 10 bis 1500 mPas/23°C zu verstehen.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen aus gegebenenfalls hydrophilmodifizierten Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen und Aminovernetzerharzen, welche vorzugsweise keine freien Aminogruppen aufweisen, mit den erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen A) kombiniert und vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 120°C ausgehärtet. Solche Mischungen enthalten vorzugsweise 25 bis 68 Gew.-% Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen und 75 bis 32 Gew.-% Aminovernetzerharze.

[0063] Vor, während oder nach der Herstellung der wäßrigen Bindemittelkombinationen durch Abmischung der Einzelkomponenten und auch im Fall der Herstellung von einkomponentig zu verarbeitenden Beschichtungsmitteln können die üblichen Hilfsund Zusatzmittel der Lacktechnologie zugesetzt werden, wie z.B. Entschäumungsmittel, Verdickungsmittel, Pigmente, Dispergierhilfmittel, Katalysatoren, Hautverhinderungsmittel, Antiabsetzmittel, Emulgatoren.

[0064] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich für alle Einsatzgebiete, in denen wäßrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z.B. Beschichtung mineralischer Baustoff-Oberflächen, Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen, Beschichtung metallischer Oberflächen, Beschichtung und Lackierung asphalt- oder bitumenhaltiger Straßenbeläge, Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen.

[0065] Bei den unter erfindungsgemäßer Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelkombinationen hergestellten Lacken bzw. Beschichtungsmitteln handelt es sich um Grundierungen, Füller, pigmentierte oder transparente Decklacke sowie Einschichtlacke, die in der Einzel- und Serienapplikation, z.B. im Bereich der Industrielackierung, Automobil-Erst- und -Reparaturlackierung, Anwendung finden können.

[0066] Bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) ist in Kombination mit Polyisocyanaten bzw. besonders bevorzugt in Kombination mit Mischungen von hydrophilen und hydrophoben Polyisocyanaten zur Beschichtung bzw. Lackierung metallischer Oberflächen oder Kunststoffen bei Raumtemperatur bis 140°C, oder in Kombination mit Aminovernetzerharzen zur Beschichtung und Lackierung metallischer Oberflächen bei 110 bis 180°C in Form von Einschichtlacken oder als Decklacke.

[0067] Die Herstellung der Beschichtung kann nach den unterschiedlichen Spritzverfahren wie beispielsweise Luftdruck-, Airless- oder Elektrostatik-Spritzverfahren unter Verwendung von Ein- oder gegebenenfalls Zweikomponenten-Spritzanlagen erfolgen. Die erfindungsgemäß herzustellenden und zu verwendenden Lacke und Beschichtungsmassen können jedoch auch nach anderen Methoden, beispielsweise durch Strich, Rollen oder Rakeln appliziert werden.

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

Beispiele

Beispiel 1

[0068] In einem 6 l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 253 g Solvent Naphta und 88 g Butylglykol vorgelegt und auf 155°C erhitzt. Dann wird eine Mischung I) aus 125 g Styrol, 125 g Methylmethacrylat, 720 g Butylacrylat, 275 g Butylmethacrylat und 765 g Hydroxypropylmethacrylat in 3 Stunden und direkt im Anschluß daran eine Mischung II) aus 75 g Butylacrylat, 185 g Hydroxypropylmethacrylat, 25 g Methylmethacrylat, 13 g Butylmethacrylat und 56 g Acrylsäure in 1½ Stunden zudosiert. Parallel dazu werden, beginnend mit der Zugabe von Mischung I), 98 g Di-tert.-Butylperoxid in 100 g Solvent Naphta in 5 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 145°C wird auf 100°C abgekühlt, 71 g Dimethylethanolamin zugegeben und in 2500 g destilliertem Wasser dispergiert. Man erhält ein in Wasser dispergiert vorliegendes wäßrige Copolymerisat A1) mit einem Festkörpergehalt von 45 %, einer Säurezahl von 18,5 (100 %ig) und einer OH-Zahl von 155 (100%ig).

Beispiel 2

[0069] In einem 6 l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 151 g Butylglykol und 221 g Solvent Naphta eingewogen und auf 145°C erhitzt. Dann wird eine Mischung I) aus 915 g Methylmethacrylat, 603 g Butylmethacrylat und 445 g Hydroxyethylmethacrylat in 3 Stunden und direkt im Anschluß daran eine Mischung II) aus 143 g Methylmethacrylat, 85 g Butylacrylat, 163 g Hydroxyethylmethacrylat und 60 g Acrylsäure in 1 ½ Stunden zudosiert. Parallel dazu werden 87,5 g Di-tert. Butylperoxid und 70 g Butylglykol in 5 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 45°C wird auf 100°C abgekühlt, 78 g (Neutralisationsgrad 105 %) Dimethylethanolamin zugegeben und mit 2800 g destilliertem Wasser dispergiert. Man erhält ein in Wasser dispergiert vorliegendes Copolymerisat A2) mit einem Festkörpergehalt von 43 %, einer Säurezahl von 19,3 (100 %ig) und einer OH-Zahl von 109 (100 %ig).

[0070] Der Anteil Copolymerisat I) an A2) beträgt 81,32 %, der Anteil Copolymerisat II) 18,68 %. Im Copolymerisat II) sind 50,55 Gew.-% hydrophobe Monomere IIa), 36,14 Gew.-% hydroxyfunktionelle Monomere IIb) und 13,30 Gew.-% carboxylfunktionelle Monomere IIc) enthalten, wobei der Gehalt an carboxylfunktionellen Monomeren an A2) 2,48 Gew.-% beträgt und wobei der Gehalt an hydroxyfunktionellen Monomeren im Copolymerisat II) um 59,48 % höher als im Copolymerisat I) ist.

Beispiel 3

[0071] In einem 6 l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 186 g Butylglykol und 186 g Solvent Naphta eingewogen und auf 143°C erhitzt. Dann wird eine Mischung I) aus 750 g Methylmethacrylat, 125 g Styrol, 445 g Hydroxyethylmethacrylat, 538 g Butylacrylat und 87 g Butylmethacrylat in 3 Stunden und direkt im Anschluß daran eine Mischung II) aus 128 g Methylmethacrylat, 180 g Hydroxyethylmethacrylat, 100 g Butylacrylat und 60 g Acrylsäure in 1½ Stunden zudosiert. Parallel dazu werden in 5 Stunden 88 g Di-tert. Butylperoxid in 70 g einer 1:1 Mischung von Butylglykol und Solvent Naphta zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 145°C wird auf 100°C abgekühlt, 76 g Dimethylethanolamin zugegeben und in 2700 g Wasser dispergiert. Man erhält ein in Wasser dispergiert vorliegendes Copolymerisat A3) mit einem Festkörpergehalt von 44 % bei einer Viskosität von ca.800 mPas (23°C, Schergefälle 40 ^{1}). Der pH-Wert (10 %ig in Wasser) beträgt 8,1, der Neutralisationsgrad beträgt 105 %. Die Dispersion ist gut filtrierbar und feinteilig (mittlere Teilchengröße ca.105 nm) und somit für hochwertige Lackanwendungen sehr gut geeignet.

Vergleichsbeispiel 4

[0072] Beispiel 3 wird reproduziert, allerdings werden die Monomermischungen I) und II) gleichzeitig zudosiert Nach Zugabe von Neutralisationsmittel und Wasser erhält man eine extrem grobteilige, instabile Dispersion, die schnell zweiphasig wird und für Lackanwendungen ungeeignet ist.

Vergleichsbeispiel 5

[0073] Beispiel 3 wird reproduziert, allerdings werden Monomermischung I) und II) gleichzeitig zudosiert sowie die Acrylsäuremenge unter entsprechender Reduzierung der Methylmethacrylatmenge verdoppelt. Nach Zugabe von Neutralisationsmittel (Neutralisationsgrad 105 %) und Wasser erhält man eine stabile Dispersion, die allerdings lediglich 31 % Festkörpergehalt aufweist. Die Säurezahl beträgt 39 (100 %ig), die OH-Zahl 109 (100 %ig).

[0074] Setzt die gemäß Vergleichsbeispiel 5 erhaltene Dispersion gemäß Anwendungsbeispiel 10 ein, so erhält man einen deutlich reduzierten Lackfestkörper (44 statt 53 %). Die störungsfrei erzielbare Schichtstärke liegt deutlich niedriger, die filmoptischen Eigenschaften wie z.B. der Glanz fallen deutlich ungünstiger aus (Glanz 20°/60°: 52/78 statt

EPODOC: <EP__0947557A2_I_>

74/95 bei Verwendung von Dispersion A3).

[0075] Bei Verwendung der gemäß Vergleichsbeispiel 5 erhaltenen Dispersion in Anwendungsbeispiel 11 erhält man ein reduziertes Potlife (ca. 4 Stunden statt >6 Stunden bei Verwendung von Dispersion A3)). Die Wasserfestigkeit des getrockneten Filmes ist bei Verwendung der Dispersion aus Vergleichsbeispiel 5 im Vergleich zur Dispersion A3) reduziert (nach 72 Stunden Belastung mit einem mit Wasser getränkten Wattebausch ist Weißanlaufen und beginnendes Erweichen des Filmes erkennbar, während bei Filmen auf Basis von Dispersion A3) keine Veränderung erkennbar ist).

Vergleichsbeispiel 6

[0076] Beispiel 3 wird reproduziert, allerdings wird zuerst die die hydrophil-hydrophobe Monomermischung II) und dann die hydrophobe Monomermischung I) zugegegeben. Man erhält ein in Wasser dispergiert vorliegendes Copolymerisat mit einem Festkörpergehalt von 36 % einer Säurezahl von 19,2 (100 %ig) und einer OH-Zahl von 109 (100 %ig). Der pH-Wert (10 % in Wasser) liegt bei 8,1, der Neutralisationsgrad beträgt 105 %. Die Dispersion ist grobteilig (mittlere Teilchengröße ca. 250 nm), nur schwer filtrierbar und hat einen deutlich niedrigeren Festkörpergehalt. Bei Einsatz in Lacken im Vergleich zur Dispersion gemäß Beispiel 3) erhält man Lacke mit niedrigerem Festkörpergehalt, sowie Beschichtungen mit deutlich reduzierten Glanzwerten. Außerdem ist die Verträglichkeit mit einigen Vernetzerharzen weniger gut ausgeprägt, es werden teilweise trübe Filme und Beschichtungen erhalten.

[0077] Folgende Vernetzerharze werden in den Anwendungsbeispielen verwendet:

Polyisocyanat I:

[0078] Niedrigviskoses hydrophobes Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktureinheiten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Viskosität bei 23°C: ca. 1200 mPas, NCO-Gehalt: ca. 23,5 %.

Aminovernetzerharz II:

[0079] Handelsübliches Melaminharz ®Cymel 327 (Cytec).

Polyisocyanat III:

[0080] Hydrophiliertes Polyisocyanat mit Isocyanatstruktureinheiten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Viskosität bei 23°C: ca. 3500 mPas, NCO-Gehalt: ca. 17 %.

Polyisocyanat IV:

[0081] Hydrophiliertes Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktureinheiten auf Basis von Isophorondiisocyanat, 70 %ig in Methoxypropylacetat/Xylol (1:1), Viskosität bei 23°C: ca. 500 mPas, NCO-Gehalt: ca. 9,5 %.

Polyisocyanat V:

[0082] 40 %ige wäßrige Dispersion eines blockiertes Polyisocyanatvernetzers (®Bayhydur BL 5140®, Bayer).

Anwendungsbeispiel 7

[0083] 142 g der Dispersion A1) wird mit 33 g Wasser verdünnt (Komponente A) und mittels eines Dissolvers mit Komponente B), bestehend aus 45 g Polyisocyanatvernetzer I, 4,4 g ®Tinuvin 1130 (50 % in Butylglykolacetat, Ciba Geigy), 2,2 g ®Tinuvin 292 (50 % in Butylglykolacetat, Ciba Geigy), 1,1 g ®Baysilon OL 44(10 % in Butylglykolacetat, Bayer) und 22,8 g Butyldiglykolacetat vermischt.

[0084] Das so erhaltene reaktive 2-Komponenten Polyurethansystem hat einen Festkörpergehalt von 45 %, das NCO:OH-Verhältnis beträgt ca. 1,5:1. Das Potlife beträgt >6 Stunden, die Viskosität bleibt in diesem Zeitraum annähernd konstant.

[0085] Der Klarlack wurde auf ein mit einem Basislack beschichteten Aluminiumblech bzw. auf Glasplatte durch Spritzapplikation aufgetragen. Nach Vortrocknung für 10 Minuten bei 80°C wurde der Lack 30 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Am gehärteten Lackfilm wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

EPNSDOCID: <EP__0947557A2_I_>

Glanz (nach Gardner 20°):	85
DOI-Wert:	90
Lösemittelbeständigkeit[1]:	0/0/0/3
Wasserfestigkeit:	sehr gut
Beständigkeit gegen 2 %ige Schwefelsäure:	sehr gut
Schwitzwassertest (DIN 50017)244 Std.:	sehr gut

[1] Belastung mit Xylol/Methoxypropylacetat/Ethylacetat/Aceton für 1 Minute. Anschließend Beurteilung des Films: 0 = ohne Veränderung (bester Wert) bis 5 = abgelöst (schlechtester Wert).

Anwendungsbeispiel 8

[0086] 254 g der Dispersion A2), 42 g Wasser und 170 g Titandioxid ®Bayertitan R-KB-4 (Bayer) werden angerieben und mit 1,1 g eines handelsüblichen Verdickers, 15,4 g des Polyisocyanatvernetzers I) sowie 20,3 g einer 80 %igen Lösung vom Polyisocyanatvernetzer III) in Methoxypropylacetat mittels Dissolver vermischt. Anschließend wird mit Wasser auf eine Viskosität von 28" im DIN 4 Becher verdünnt, der Lackfestkörper beträgt dann ca. 52 %. Das Potlife des Lackes liegt bei ca. 6 Stunden.

[0087] Nach der Applikation trocknet der Lackfilm in 30 Minuten staubfrei und in 2 Stunden 30 Minuten klebfrei zu hochglänzenden Filmen auf. Die mechanischen Eigenschaften nach Aushärtung sind sehr gut (Pendelhärte 120", Erichsentiefung >9 mm). Die Haftung auf Stahlblech ist ausgezeichnet, ebenso die Xylol- bzw. Acetonbeständigkeit. Bei der Applikation eines "Keils", d.h. eines Films mit zunehmender Schichtstärke liegt die Blasengrenze bei >140 µm, d.h. es sich sehr hohe Schichtstärken ohne Filmstörungen erreichbar. Dadurch können auch kritische Objekte, bei denen z.B. durch Überlappung bei Spritzapplikation zu hohe Schichtstärken auftreten, sicher lackiert werden.

Anwendungsbeispiel 9

[0088] 56,9 g Dispersion A1), 12,8 g Aminovernetzerharz ®Cymel 327 (Cytec), 0,8 g ®Tinuvin (50 % in Butyldiglykol, Ciba Geigy), 1,5 g ®Tinuvin 1130 (50 % in Butyldiglykol, Ciba Geigy), 1 g ®Baysilone OL 44 (10 % in Butyldiglykol, Bayer) 0,3 g ®Byk 333 (25 % in Wasser, Byk Chemie), 0,2 g ®Byk 345 (Byk Chemie) werden vermischt und auf einen Festkörpergehalt von 40 % eingestellt. Dieser Klarlack wird auf entfettete Metallbleche appliziert und nach 10 Minuten Ablüften bei 60°C für 20 Minuten bei 160°C eingebrannt.

[0089] Man erhält einen klaren, hochglänzenden (Glanz nach Gardner, 20°; 89; DOI: 100) Lackfilm mit sehr guten mechanischen Eigenschaften (Pendelhärte nach König DIN 53157; 192 Sekunden, Erichsentiefung nach DIN 53156: 6 mm) sowie sehr guter Chemikalienbeständigkeit (z.B. bei Belastung durch Baumharz, Bremsflüssigkeit, Pankreaktion, Natronlauge usw.).

Anwendungsbeispiel 10

[0090] 350 g Dispersion A3), 8 g ®Surfynol 104 (Air products), 48 g Wasser, 300 g Titandioxid ®Bayertitan R-KB-4 (Bayer) werden in einem Schüttler angerieben. Das so erhaltene Mahlgut wird mit 30 g Dispersion A3), 33 g Aminovernetzerharz II und 160 g Polyisocyanatvernetzer V, 6 g ®Acrysol RM8 (20 % in Ethanol, Rohm & Haas), 10 g ®Byk 011 (Byk Chemie) vermischt und mit Wasser auf eine Viskosität von ca. 30 Sekunden bei 23°C im DIN 4 Auslaufbecher eingestellt. Der Lackfestkörper beträgt ca. 53 %. Nach Applikation auf entfettetes Stahlblech werden die Lacke für 20 Minuten bei 160°C eingebrannt, die Trockenfilmstärke beträgt ca. 35 µm. Der Glanz 20°/60° beträgt 74/95. Die mechanischen Eigenschaften sind sehr gut (Erichsendehnung 6 mm, Pendelhärte 148 Sekunden). Die Lösemittelbeständigkeit (Wischtest mit einem mit Methylethylketon getränkten Wattebausch, 100 Doppelhübe ohne Befund) ist sehr gut. Die Lagerstabilität ist >6 Monate.

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

Anwendungsbeispiel 11

[0091] Dispersion A3) wird mit einem gewichtsmäßigen 1:1-Gemisch der Polyisocyanatvernetzer I) und IV) unter den Dissolver vermischt und mit Wasser auf eine Viskosität von ca. 30 Sekunden im DIN 4 Becher eingestellt. Das NCO:OH-Verhältnis wurde mit 1,4:1 gewählt. Das Potlife der Mischung beträgt mehr als 6 Stunden. Es wird ein Lackfilm auf Glasplatte aufgezogen und bei Raumtemperatur ausgehärtet, die Trockenfilmstärke betrug ca. 45 µm. Der Lackfilm ist hochglänzend (Glanz nach Gardener 20°: 82) und trocknet in ca. 3 Stunden klebfrei und klar auf. Die Pendelhärte nach einem Tag beträgt 95, nach 7 Tagen 130 Sekunden. Die Aceton- und Xylolfestigkeit ist sehr gut, ebenso die Wasserfestigkeit.

Beispiel 12

[0092] In einem 6 l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl-, Heizvorrichtung werden 186 g Solvent Naphta und 186 g Butylglykol vorgelegt und auf 143°C erhitzt. Dann wird eine Mischung I) aus 750 g Methylmethacrylat, 125 g Styrol, 415 g Hydroxyethylmethacrylat, 493 g Butylacrylat und 87 g Butylmethacrylat in 3 Stunden, anschließend eine Mischung II) aus 128 g Methylmethacrylat, 180 g Hydroxyethylmethacrylat, 100 g Butylacrylat und 60 g Acrylsäure in 1/2 Stunden und anschließend daran eine Mischung III) aus 30 g Hydroxyethylmethacrylat und 45 g Butylacrylat in 1/4 Stunde zudosiert. Gleichzeitig beginnend mit der Zugabe von I) wird in 5 Stunden eine Lösung von 88 g Di-tert. Butylperoxid in 35 g Butylglykol und 35 g Solvent Naphta zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 143°C wird auf 100°C abgekühlt, 76 g Dimethylethanolamin zugegeben und in 2500 g Wasser dispergiert. Man erhält ein in Wasser dispergiert vorliegendes Copolymerisat A12) mit einem Festkörpergehalt von 45 %, einer Säurezahl von 18,9 (100 %) und einer OH-Zahl von 109 (100 %).

[0093] Mit A12) hergestellte Lacke zeigen nach Aushärtung die gleich guten Eigenschaften wie das von der Bruttomonomerzusammensetzung identische A3) Allerdings zeigt A12) eine verbesserte Viskositätsstabilität bei Lagerung. Die Dispersion zeigt auch nach längerem Lagern keine Änderung der Viskosität, während A3) die von vielen Dispersionen bekannten leichten Viskositätsschwankungen bei Lagerung aufweist, die die Lackeigenschaften allerdings nicht negativ beeinflussen.

Vergleichsbeispiel 13

[0094] Beispiel 3 wird reproduziert, allerdings wird anstelle von Solvent Naphta bzw. Butylglykol Methoxypropylacetat eingesetzt.

[0095] Das so erhaltene, in Wasser dispergiert vorliegende Copolymerisat A13), enthält viele Stippen und Gelteilchen, ist nicht filtrierbar und somit für höherwertige Lackanwendungen nicht geeignet. Darüber hinaus wird bei 50°C Lagerung ein deutlicher Anstieg der Säurezahl beobachtet, der auf eine Verseifung des Lösemittels Methoxypropylacetat zurückzuführen ist. Dies führt zu einer pH-Wert-Senkung und verschlechterten Lack- und Beschichtungseigenschaften.

Patentansprüche

1. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A), bestehend aus

 I) einem hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisat I), enthaltend

 Ia) 30 bis 95 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten und/oder Vinylester,

 Ib) 5 bis 45 Gew.-% hydroxyfunktionelle Monomere,

 II) einem hydroxyfunktionellen, hydrophil-hydrophoben Copolymerisat II), enthaltend

 IIa) 4 bis 20 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten und/oder Vinylester,

 IIb) 4 bis 15 Gew.-% hydroxyfunktionelle Monomere,

 IIc) 0,8 bis 3,0 Gew.-% säurefunktionelle Monomere,

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

und gegebenenfalls

III) einem hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisat III), enthaltend

IIIa) 0 bis 16 Gew.-% hydroxy- und nichtfunktionelle (Meth)-acrylsäureester bzw. Vinylaromaten,

wobei die Summe aus I), II) und gegebenenfalls III), bzw. die Summe aus Ia), Ib), IIa), IIb) IIc) und gegebenenfalls IIIa) jeweils 100 % beträgt, wobei die Säurezahl 10 bis 28 mg KOH/g Substanz, der Anteil der säurefunktionellen Monomeren IIc) an der in A) enthaltenen Menge von II) <25 Gew.-% und wobei der Anteil an hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) in der Menge II) höher ist, als der Anteil an hydroxyfunktioneller Monomerer Ib) in I).

2. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A), gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der Monomeren IIa) an dem in A) enthaltenen Copolymerisat II) 25 bis 65 Gew.-%, der Anteil der Monomeren IIb) an dem in A) enthaltenen Copolymerisat II) 25 bis 65 Gew.-%, der Anteil des Copolymerisats I) 60 bis 90 Gew.-%, der Anteil des Copolymerisats II) 10 bis 40 Gew.-% und der Anteil des Copolymerisats III) 0 bis 16 Gew.-% an A) beträgt und wobei mindestens 70 % der Carboxylgruppen in Salzform vorliegen.

3. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Copolymerisat I) enthalten sind

Ia) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} aliphatischen Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten,

Ib) 7,5 bis 35 Gew.-% hydroxyfunktionelle (Meth)-acrylsäureester,

in Copolymerisat II) enthalten sind

IIa) 4 bis 10 Gew.-% (Meth)-acrylsäureester mit C_1 bis C_{18} aliphatischen Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil und/oder Vinylaromaten,

IIb) 6 bis 12 Gew.-% hydroxyfunktionelle (Meth)-acrylsäureester,

IIc) 1,5 bis <2,5 Gew.-% säurefunktionelle Monomere,

und im Copolymerisat III) enthalten sind

IIIa) 0 bis 16 Gew.-% hydroxy- und nichtfunktionelle (Meth)-acrylsäureester bzw. Vinylaromaten,

wobei die carboxylfunktionellen Monomere in solchen Mengen eingesetzt werden, daß eine Säurezahl von >12 bis <25 mg KOH/g Substanz resultiert und wobei >90 % der Carboxylgruppen in Salzform vorliegen.

4. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil Copolymerisat I) >80 bis 90 Gew.-%, der Anteil Copolymerisat II) 10 bis <20 Gew.-% an A), sowie der Anteil carboxylfunktioneller Monomere IIc) an dem Copolymerisat II) 6 bis 18 Gew.-% beträgt und eine Säurezahl von 15 bis 20 mg KOH/g Substanz ergibt, wobei Neutralisationsmittel in solchen Mengen zugesetzt wird, daß nach Überführung aller Carboxylgruppen in die Salzform ein pH-Wert von 7,9 bis 10,0 resultiert und noch freies Neutralisationsmittel enthalten ist.

5. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösemittelgemisch aus 30 bis 95 Gew.-% eines hydrophoben, nicht wassermischbaren, unverseifbaren Lösemittels i) und 5 bis 70 Gew.-% eines wassermischbaren bzw. wasserlöslichen, unverseifbaren Lösemittels ii) in der Dispersion in einer Menge von <12 Gew.-% enthalten ist.

6. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösemittelgemisch aus 50 bis 85 Gew.-% eines hydrophoben, nicht wassermischbaren, unverseifbaren Lösemittels i) und 15 bis 50 Gew.-% eines wassermischba-

BNSDOCID: <EP___0947557A2_I_>

ren bzw. wasserlöslichen, unverseifbaren Lösemittels ii) in der Dispersion in einer Menge von <9 Gew.-% enthalten ist.

7. Durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegende Copolymerisate A) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil Copolymerisat III) an der Copolymerisatdispersion A) 3 bis 13 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisaten A) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Lösemittelgemisch aus 30 bis 95 Gew.-% eines unverseifbaren, nicht wassermischbaren, hydropoben Lösemittel und 5 bis 70 Gew.-% eines unverseifbaren, wassermischbaren, hydrophilen Lösemittels eine radikalisch initiierte Copolymerisation von

30 bis 95 Gew.-% Monomeren Ia) und
5 bis 45 Gew.-% Monomeren Ib)

zu einer Menge von 60 bis 90 Gew.-% eines hydrophoben, hydroxyfunktionellen Copolymerisat I), im Anschluß daran eine radikalisch initiierte Copolymerisation von

4 bis 20 Gew.-% Monomeren IIa),
4 bis 15 Gew.-% Monomeren IIb) und
0,8 bis 3,0 Gew.-% Monomeren IIc)

zu einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% eines hydrophil-hydrophoben, hydroxy- und carboxyfunktionellen Copolymerisats II) und gegebenenfalls im Anschluß daran eine radikalisch initiierte Copolymerisation von

0 bis 16 Gew.-% Monomeren IIIa)

zu einer Menge von <16 Gew.-% eines hydroxyfunktionellen, hydrophoben Copolymerisats III) derart durchgeführt wird, daß nach Überführung von mindestens 70 % der eingebauten Carboxylgruppen in Salzgruppen und anschließender oder gleichzeitiger Dispergierung ein vernetzbares, in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegendes Copolymerisate A) resultiert, das eine Säurezahl (einschließlich der bereits in Salzform vorliegenden Carboxylgruppen) von 10 bis 28 mg KOH/g Substanz aufweist, wobei der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren IIb) am Copolymerisat II) höher ist, als der prozentuale Anteil der hydroxyfunktionellen Monomeren Ib) am Copolymerisat I).

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittelgemisch frei von Wasser ist, zu 50 bis 85 Gew.-% aus Kohlenwasserstoffen bzw. Gemische von Kohlenwasserstoffen mit anderen hydrophoben, unverseifbaren Lösemitteln und zu 15 bis 50 Gew.-% aus Alkoholen, Ethern, Ketonen und Gemischen dieser Lösemittel mit anderen wassermischbaren bzw. -löslichen, unverseifbaren Lösemitteln besteht sowie carboxylfunktionelle Monomere in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß Säurezahlen von 15 bis 20 mg KOH/g Substanz resultieren, und nach Zugabe des Neutralisationsmittels und Salzbildung noch freies Neutralisationsmittel enthalten ist.

10. Wäßrige Bindemittelkombination aus 65 bis 90 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 bis 35 Gew.-% eines Vernetzers aus der Gruppe der Aminoplastharze.

11. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% eines nichthydrophilen, blockierten Polyisocyanats.

12. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% eines hydrophilen, wasserdispergierbaren, blockierten Polyisocyanats.

13. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A), gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus einem Aminoplastharz und/oder einem hydrophilen, blockierten Polyisocyanat und/oder einem nichthydrophilierten, blockierten Polyisocyanat.

EPODOC: <EP___0947557A2_I_>

14. Wäßrige Bindemittelkombination aus 65 bis 90 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 bis 35 Gew.-% eines nichthydrophilierten Polyisocyanats mit freien Polyisocyanatgruppen.

15. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% eines hydrophilen Polyisocyanats mit freien Isocysnatgruppen.

16. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus 30 bis 90 Gew.-% eines hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und 70 bis 10 Gew.-% eines nicht hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat und/oder Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan.

17. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus 10 bis 65 Gew.-% eines nicht hydrophil modifizierten Polyisocyanats der Viskosität von 10 bis 1500 mPas/23°C mit Isocyanurat- und/oder Biuret- und/oder Allophanat- und/oder Uretdionstruktureinheiten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und 90 bis 35 Gew.-% eines hydrophil modifizierten Polyisocyanats auf Basis von Isophorondiisocyanat und/oder Bis-(4-isocyanatcyclohexyl)methan.

18. Wäßrige Bindemittelkombination aus 50 bis 95 Gew.-% eines in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisats A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 5 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus gegebenenfalls hydrophil modifizierten Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen und Aminovernetzerharzen.

19. Verwendung der in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) gemäß Anspruch 1 bzw. der Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 14 bis 18 in oder als bei Raumtemperatur bis 140°C aushärtbaren Lacken und Beschichtungen für Holz, Metall Glas, Kunststoffe, Textil und mineralische Untergründe.

20. Verwendung der in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) gemäß Anspruch 1 bzw. den Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 10 bis 13, in oder als bei erhöhter Temperatur von 110 bis 180°C aushärtbaren Lacken und Beschichtungen für Metall, Glas, Kunststoff und Textil.

21. Verwendung der in Wasser dispergiert und/oder gelöst vorliegenden Copolymerisate A) gemäß den Anspruch 1 bzw der Bindemittelkombination gemäß den Ansprüchen 10 bis 18 als Einschicht- oder als Decklacke.

EPODOC: <EP___0947557A2_I_>

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 947 557 A3

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
09.08.2000 Patentblatt 2000/32

(43) Veröffentlichungstag A2:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(21) Anmeldenummer: **99105420.6**

(22) Anmeldetag: **17.03.1999**

(51) Int. Cl.[7]: **C08L 33/04**, C09D 133/04, C08F 265/06, C08F 285/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.03.1998 DE 19814061**

(71) Anmelder:
Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Blum, Harald Dr.**
 51375 Leverkusen (DE)
- **Hovestadt, Wieland Dr.**
 50374 Erftstadt (DE)
- **Noble, Karl Ludwig Dr.**
 51467 Bergisch Gladbach (DE)

(54) Copolymerisatdispersionen, Bindemittelcombinationen auf Basis der Copolymerisatdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft wäßrige, durch Kombination mit Vernetzerharzen aushärtbare Copolymerisatdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

EP 0 947 557 A3

Printed by Xerox (UK) Business Services
2.16.7 (HRS)/3.6

BNSDOCID: <EP___0947557A3_I_>

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 5420

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 4 801 653 A (DAS SURYYA K ET AL) 31. Januar 1989 (1989-01-31) * das ganze Dokument *	1,8,10, 11	C08L33/04 C09D133/04 C08F265/06 C08F285/00 C08F263/04 C08G18/63
A	US 4 413 037 A (TOBIAS MICHAEL A) 1. November 1983 (1983-11-01) * das ganze Dokument *	1,8,10, 11	
A	US 5 438 099 A (FISCHER WOLFGANG ET AL) 1. August 1995 (1995-08-01) * Anspruch 1 *	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

C08F
C08G

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	15. Juni 2000	Meulemans, R

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C09)

EPODOC: <EP___0947557A3_I_>

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 99 10 5420

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4801653 A	31-01-1989	US 4748211 A	31-05-1988
		EP 0307504 A	22-03-1989
US 4413037 A	01-11-1983	US 4360641 A	23-11-1982
US 5438099 A	01-08-1995	DE 4242485 A	23-06-1994
		DE 59306113 D	15-05-1997
		EP 0604796 A	06-07-1994
		ES 2099890 T	01-06-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BNSDOCID: <EP___0947557A3_I_>